

Ab 008

ANALISIS DE ELEMENTOS TRAZA (TI, FE, CU) EN ALGUNAS ESTALAGMITAS DE LA CUEVA DEL REGUERILLO (MADRID), ESTIMACION DE SU CORRELACION CON RELACION AL PALEOCLIMA REGIONAL

T.de Torres Perez Hidalgo

Universidad de Madrid,
Madrid, España

A.Eraso Romero

Universidad de Madrid,
Madrid, España

PLANTEAMINETO DE LA CUESTION

Desde hace tiempo habfamos observado unas zonaciones claramente diferenciadas en numerosas estalagmitas de diversas cuevas. Así como la presencia habitual de tres periodos de crecimiento claramente diferenciado en aquellas que estaban suficientemente desarrolladas. De estas observaciones y tras las primeras dataciones por medio del C-14 hemos comenzado una serie de estudios cuyos primeros resultados nos han animado a proseguir esta vía de estudios que esperamos de resultados fructíferos en breve.

1. METODOLOGIA

A. Recogida de muestras - sistematica

Se han realizado recogidas sistemáticas de estalogmitas en los denominados I, II y III Pisos de la Cueva del Requerillo. Se han tomado un número mínimo de tres estalagmitas por piso y al realizarse la recogida, se ha procurado que el tamaño de las muestras fuese el mayor posible, con el fin de verificar su estudio por zonas con mayor facilidad. La zona de recogida de muestras se marcó significativamente en el mapa topografico de la cavidad.

Tras su recogida, las estalagmitas se seccionaron en sentido longitudinal con el fin de reservar un testigo para posibles comprobaciones y estudios futuros.

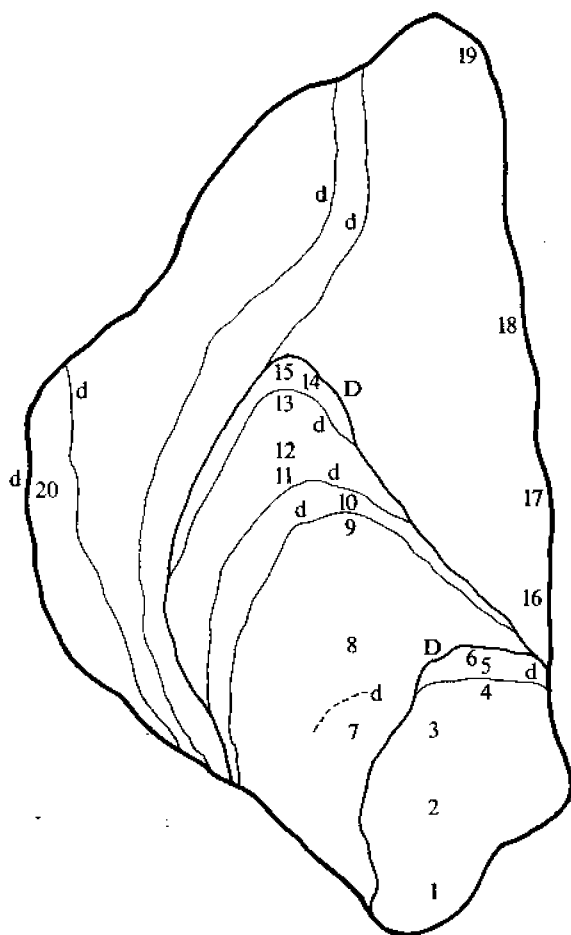


Fig. 1. Situación de toma de muestras en la estalagmita del I Piso (fot. 14).

B. Estudio en lámina delgada variaciones cristalográficas

Se han llevado a cabo más de socientas preparaciones en lámina delgada para estudiar las posibles variaciones - cristalográficas de la caliza. El criterio seguido para realizar estas preparaciones ha sido el tomarles en sentido continuo según el eje de crecimiento de la estalagmita con el fin de observar posibles anomalías en su crecimiento.

Hemos podido constatar hechos muy interesantes que describiremos remitiendo a unas fotografías altamente significativas.

Estalagmitas del I Piso.

Están formadas exclusivamente por cristales de calcita en una distribución tabular en direcciones sensiblemente paralela al eje de crecimiento.

No obstante hemos podido observar disposiciones no habituales de los cristales que crecen desordenadamente sin alcanzar grandes tamaños. Las regiones en que radican estas anomalías de crecimientos son las discontinuidades ya sean principales o secundarias, de las estalagmitas, discontinuidades producidas por interrupciones en el aporte de carbonato y suelen ser observables a simple vista o con pocos aumentos.

Estas cristalizaciones desordenadas se producen siempre en las zonas inmediatamente superiores a la discontinuidad apareciendo notables cantidades de aportes terrigenos responsables sin duda de ésta disposición de los cristales de calcita.

En ocasiones los aportes terrigenos son tan elevados que impiden una cristalización avanzada quedando como un simple cemento calizo, que no admite clasificación según Folk.

Estalagmitas del II y III piso.

La formada dominante del carbonato de calcio es de calcita,

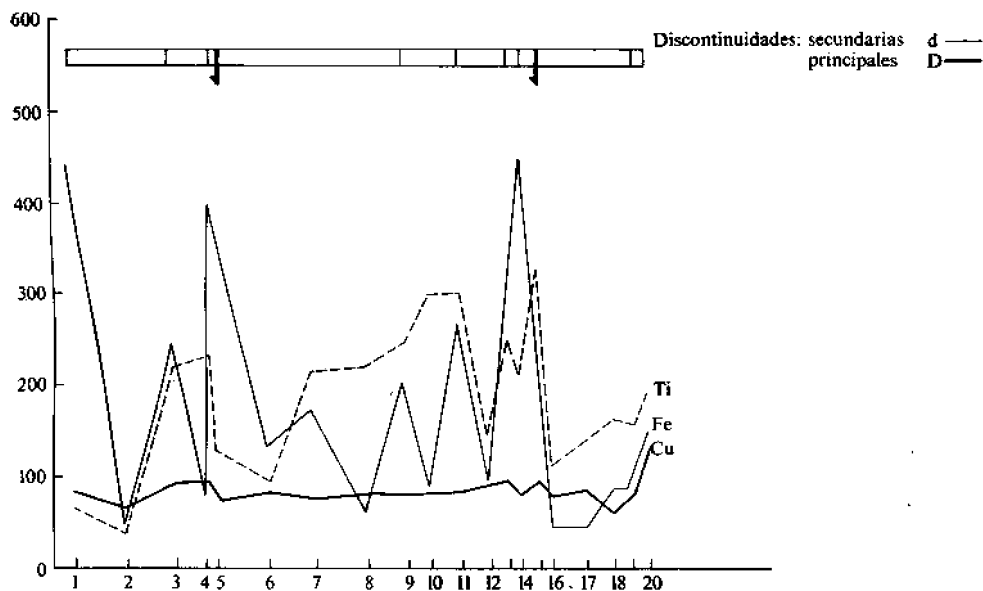


Fig. 2. Gráfica de contenidos en Ti, Cu, Fe en la estalagmita anterior.

aunque en todas las estalagmitas hay abundantes zonas donde aparecen frecuentemente cristales de aragonito e inclusive zonas donde la forma dominante es aragonito.

Evidentemente el aragonito aparece siempre relacionado con zonas donde los elementos traza son más abundantes aunque esto no es una condición aclaratoria del fenómeno dado que las estalagmitas del I Piso también poseen cantidades importantes de oligoelementos. Hemos pues de relacionar esta presencia de aragonito con unas condiciones climatológicas - subterráneas tendentes a una mayor presión parcial de Anhídrido carbónico y a una temperatura media mayor. El I Piso por estar muy cercano a la entrada no alcanza la inercia térmica de los otros dos, por tanto no se forma aragonito.

C. Microscopía electrónica

Con el fin de investigar las especies minerales responsables de los fenómenos citados se realizó en el Laboratorio de Edafología del CSIC por D. Juan Alonso, un estudio de microscopía electrónica del residuo insoluble en - ácido acético de éstas calizas y aparecieron las siguientes especies minerales:

Compuestos metálicos: - Comunes a todas las estalagmitas - Goetita y titánita los compuestos de cobre no son visibles - por estar adsorbidos por la goetita. Cuando la goetita adsorbe cobre no cristaliza en sus formas típicas - aciculares - y adopta formas amorfas.

Minerales arcillosos I Piso Micas y sepiolita.

Minerales arcillosos II y III Piso Montmorillonita laterita. Sepiolita mica y clorita.

De estos primeros resultados puede deducirse que las aguas de alimentación de éstas formaciones son totalmente diferentes en cuanto a los terrenos que recorren, siendo indudable que las que alimentaron las estalagmitas de los II y III Piso recorrieron terrenos terciarios donde tomaron arcillas.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

Se han realizado análisis espectrométricos de una estalagmita del I Piso, y de otra del II Piso, cuyos resultados expresamos en uhas gráficas: contenido oligoelemento (ppm) longitud relativa.

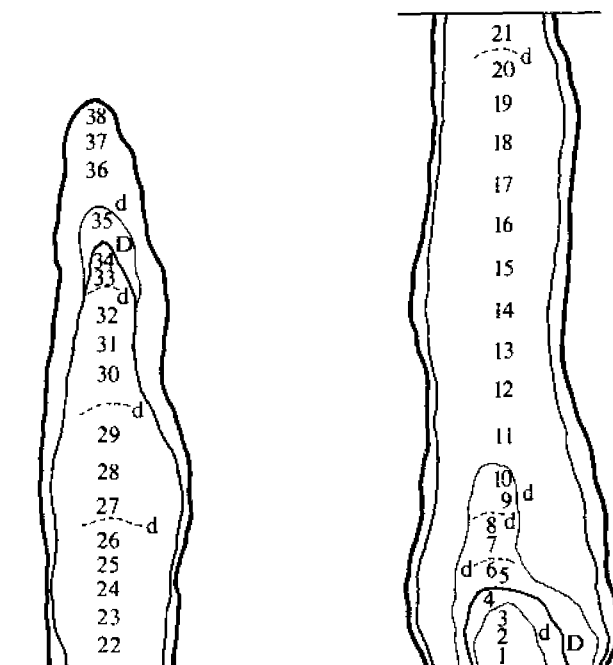


Fig. 3. Situación de las tomas de muestras en una estalagmita del II Piso (Galerías Nuevas) (fot. 15).

E. Dataciones por C-14

Hemos realizado en colaboración con el Gabinete de Aplicaciones Nucleares de las Obras Públicas en el Centro de Estudios Hidrográficos, una serie de dataciones por centelleo líquido ésta cueva. Las antigüedades obtenidas, son las indicadas en la presente tabla:

	I Piso	II Piso	III Piso
Capa Externa	$7.988^{+} 685$	$3.828^{+} 230$	$4.161^{+} 350$
Capa Media	$13.693^{+} 1.169$	---	$15.429^{+} 600$
Capa Interna	$21.650^{+} 3.561$	$20.478^{+} 720$	---

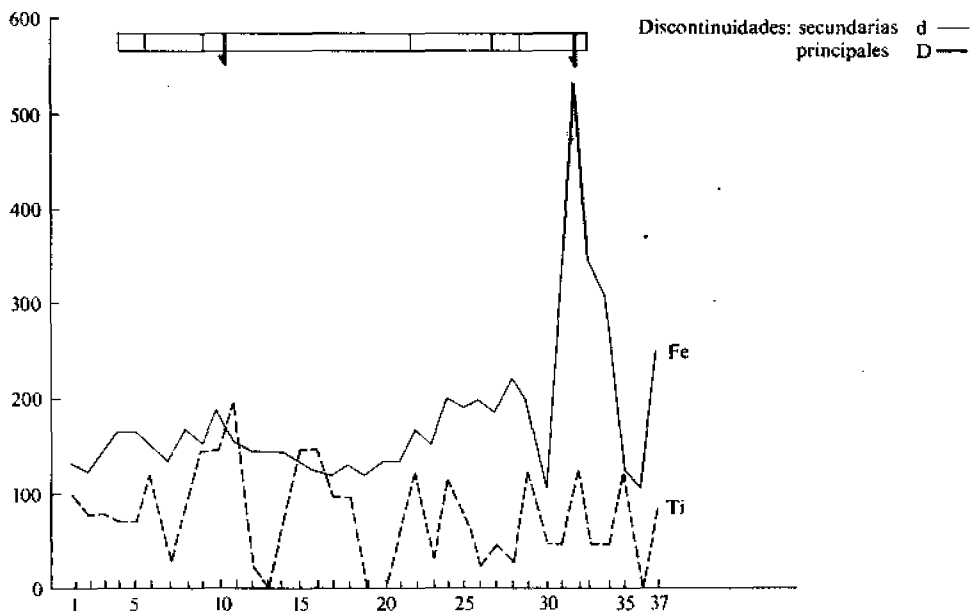


Fig. 4. Gráfica de contenidos en Ti, y Fe de la estalagmita anterior.

2. FUNDAMENTOS FISICO-QUIMICOS, CURVAS POTENCIAL RED-OX-pH

De gran importancia para predecir el comportamiento de los elementos químicos que intervienen en un proceso, es conocer las regiones de estabilidad correspondientes a cada especie química determinada, que depende naturalmente de los parámetros que determinan las condiciones del medio.

Dichos parámetros, en cuanto atañe a procesos de geodinámica, son fundamentalmente el pH del medio, al potencial de oxidación reducción (red-ox) E, el producto de solubilidad de las especies químicas Ps, el enmascaramiento de las mismas mediante iones capaces de dar iones complejos .. etc.

Para abreviar nosotros, vamos aquí a remitirnos a calcular las curvas potencial - PH, para cada uno de los oligoelementos estudiados, a base de introducir las ecuaciones de NERST, que definen los potenciales red-ox del medio, considerando implícitos los productos de solubilidad Ps de las diferentes sustancias que resultan de contrastar dichas potenciales con todas las gamas de pH.

Relacion Eh-pH para los compuestos de Fe

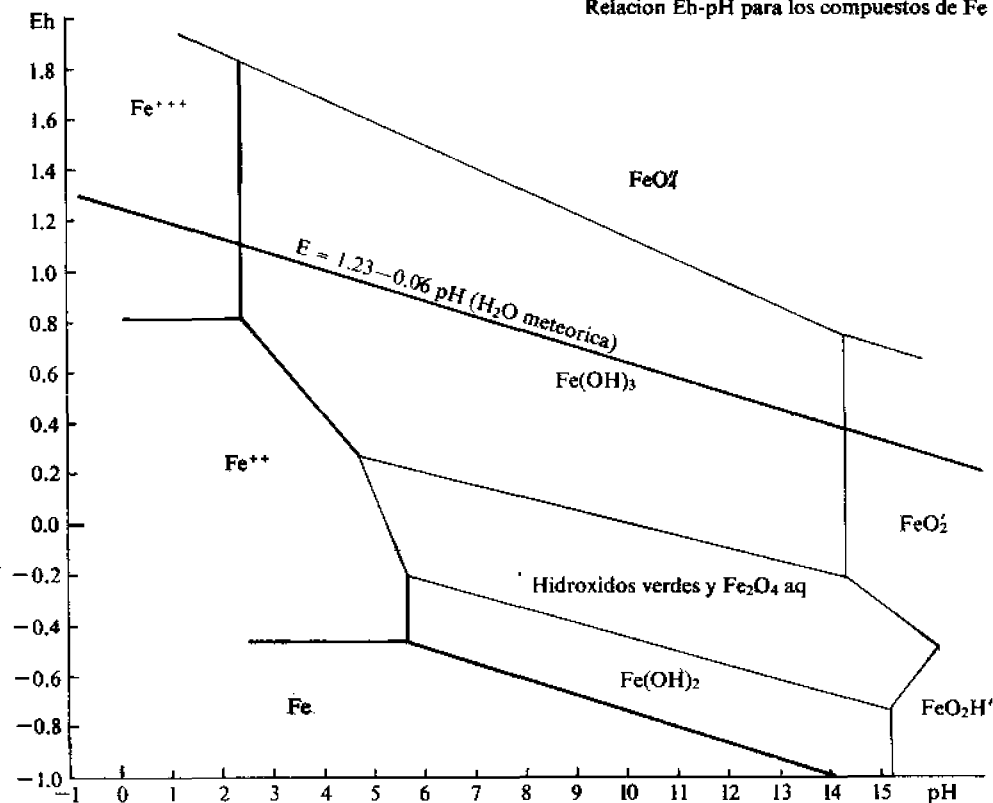


Fig. 5. Relacion Eh-pH para los compuestos de Fe

Llegamos así a definir en función de una extensa gama de valores pH y de E del medio, las regiones de estabilidad que resultan de la transformación mediante equilibrios químicos de las especies química derivadas de los elementos estudiados hierro, cobre y titanio.

Presentamos así en las figuras 5 para el hierro, 6 para el cobre y 7 para el titanio, las curvas E-pH, - en las que ya superpuesta la función que define el límite máximo de oxidación del agua meteórica, que tiene la forma:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

de manera que si consideramos los rangos de pH naturales como comprendidos entre 3 y 8,5 encontramos que los potenciales red-ox a los

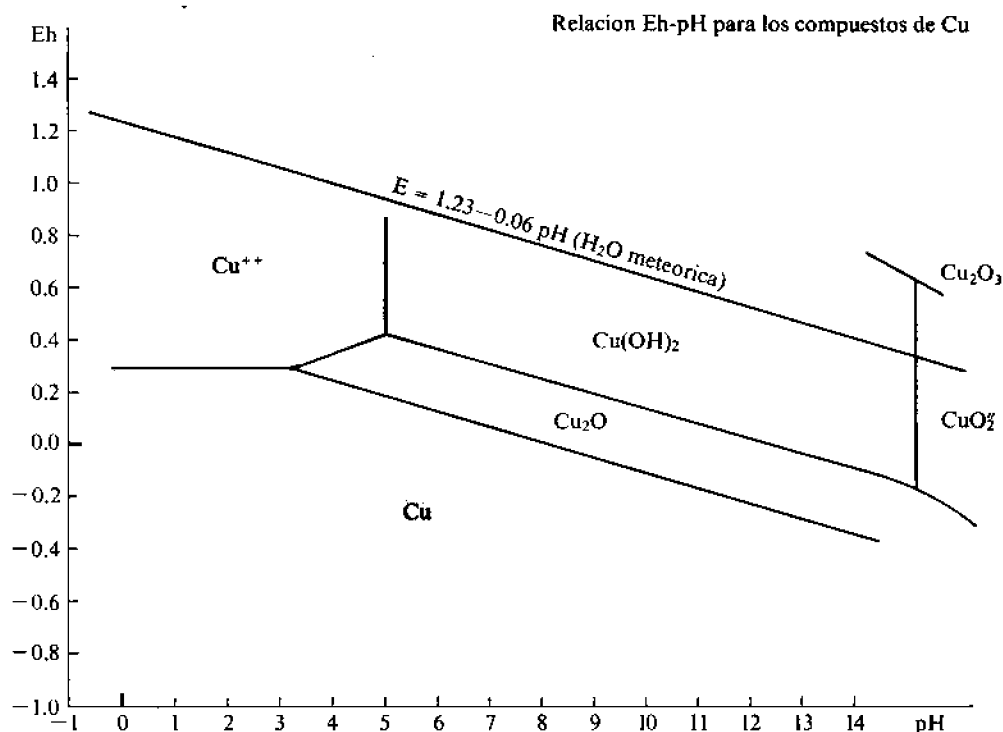


Fig. 6. Relacion Eh-pH para los compuestos de Cu.

que el agua meteórica puede oxidar, alcanzarán valores de 1,05 a 0,72 volt.

Las especies químicas estables de cada elementos son:

- $\text{Fe (OH) } 3$ para el hierro en todos los casos
- $\text{Ti (OH) } 4$ para el titanio en todos los casos
- $\text{Cu (OH) } 2$ para el cobre por encima de $\text{pH} = 5$
y Cu para el cobre por debajo de $\text{pH} = 5$.

Es decir, que para pH más ácido que 5, sólo el cobre permanece en solución como catión cúprico Cu mientras que para todos los otros caos, todos permanecen como hidróxidos insolubles siendo:

$\text{Ti (OH) } 4$ el más insoluble 10^{-70} mol/l

$\text{Fe (OH) } 3$ solubilidad del orden de 10^{-36} mol/l

$\text{Cu (OH) } 2$ el más soluble 10^{-19} mol/l

Lo que quiere decir sencillamente, que el primero que tenderá a depositarse es el titanio, seguido del hierro y después del cobre, con

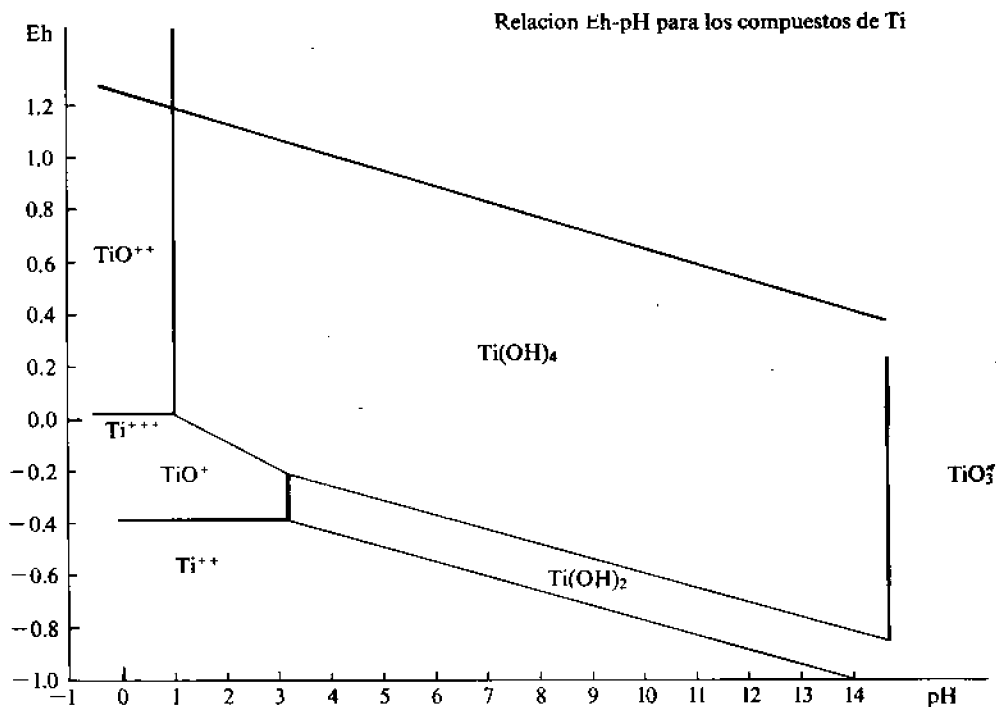


Fig. 7. Relacion Eh-pH para los compuestos de Ti.

la salvedad de que éste último podrá ser lixiviado con agua más ácida que $\text{pH} = 5$.

3. INTERPRETACION GEOQUIMICA: RELACION CON PALEOCLIMAS REGIONALES

Antes vamos a explicar cual es la base de la presencia de las discontinuidades que en las figuras 2 y 4 aparecen marcadas con trazos verticales en la parte superior.

Discontinuidades principales, indicadas por flechas, son aquellas variaciones en las estalagmitas que implican un cambio total en el estilo de crecimiento y en la característica litológica. Siendo pues una detención en el crecimiento de una estalagmita durante la cual se produce una meteorización.

Como número máximo y también el más frecuente son tres las discontinuidades que aparecen:

Discontinuidades menores - Aparecen dentro de cada fase de crecimiento y revelan pequeñas alteraciones de crecimiento. En los gráficos se indican con trazos verticales.

ANALISIS EN LAS GRAFICAS

En las gráficas podemos apreciar los siguientes fenómenos:

1. El Cu permanece constante actúa como fondo geoquímico.
2. En la gráfica 4 hay un descenso relativo del Ti respecto al Fe.
3. Antes de cada constiuidad hay variaciones extremales del Ti y Fe.
1. El Cu, cuya forma estable es $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es con mucho el compuesto más solubles de todos, respondera a variaciones del pH-E antes lo que Ti y Fe no lo hacen, será pues facilmente lixiviable y, posiblemente el fondo es solo función de la capacidad de adsorción de la goetita.
2. Cual es la causa del descenso relativo del contenido en Ti de la gráfica 4 respecto al 2.

Recordemos que la gráfica 2 corresponde a una estalagmita del I Piso, es decir que su montera de roca es de pocos metros. La gráfica 4 por el contrario pertenece a una estalagmita del II Piso y tiene una montera de rocas superior a los 30 metros.

El titanio, forma estable $\text{Ti}(\text{OH})_4$ es menos soluble que el Fe, forma estable $\text{Fe}(\text{OH})_3$, luego lógicamente el caso de la estalagmita del Piso II las aguas de alimentación pierden durante su recorrido por la caliza. Preferentemente el Ti y - su contenido en Fe se altera poco pues tiene una solubilidad intermedia entre el Cu y el Ti y le hace por tanto idóneo para estas observaciones, donde las condiciones del agua meteórica oscilan entre pH 3 y 8,5 y E 0,7 - 1,05 voltios.

Ahora bien este comportamiento de solubilidad diferencial implica que el recorrido de las aguas de alimentación desde la roca madre, sea pequeño, especialmente en el caso del Ti, donde tenemos cantidades mediables a pesar de su baja solubilidad, premisa que se cumple perfectamente en nuestro caso donde las pizarras Silurianas con mineralizaciones hidrotermales en sus fracturas están a menos de 100 metros de la zona de toma de muestras.

En conclusión: Las discontinuidades aparecen con mayor contraste

físico y geogénico en el I Piso debido a la mayor proximidad de la fuente de alimentación.

Vamos a intentar interpretar las variaciones extremas de Ti y Fe y las discontinuidades con auxilio de las dataciones por C - 14.

De las dataciones por C - 14 se deduce que la parte interna de las estalagmitas comenzó a formarse el Wurmense antes de la V avanzada Wurm, la parte media se formó en el Wurmense final, concretamente en los interestadios Bölling y Allerød y finalmente la capa externa acabó de formarse en el post-Wurmense la datación más moderna corresponde al período Subatlántico las estalagmitas del I Piso dan mayor antigüedad en la capa externa dado que no se han tomado las porciones más externas por haber sido erosionadas en una reactivación local de la cavidad.

Podemos pues observar que cada una de las zonas de crecimiento termina en un período caracterizado por unas temperaturas atmosféricas inferiores, podemos pues asimilar la evolución de los suelos vegetales en estos períodos como una aplicación restringida de la teoría de la Biostasia y Rhesistasia de Erhart: Durante un período de temperatura media elevada se desarrolla una cobertura vegetal quedando el Fe y el Ti retenidos, una disminución de la temperatura ambiente, acompañada de menores precipitaciones produce la destrucción de la vegetación, lo que hace accesible el suelo a la erosión, las últimas precipitaciones antes de la instauración de un período frío y más seco arrastran los cationes liberados, lo cual produce la concentración extrema antes de la discontinuidad producida por una interrupción en los aportes de carbonato de calcio. Cuando se reinia el crecimiento hay concentraciones anormalmente altas debido a que quedan libres cantidades apreciables de compuestos metálicos sin lixiviar ni retener. Las variaciones en discontinuidades menores de contenidos en Ti y Fe y en calcita-aragonito, obedecen a variaciones climáticas a lo largo de los períodos principales, pero que no han sido tan importante.

BIBLIOGRAFIA

- ELAS L.: Agenda del químico, 1 vol. 1198 p. Aguilar 1954.
- CHARLOT G.: Teoría y método nuevos de la química cualitativa, 1 vol. 434 p. Aguilar 1954.
- ERASO A.: Mecanismo sobre la corrosión del karst y su repercusión en la geodinámica kárstica. Bol Geol y Min I, LXXX-II ano 1969, 146-168.
- Sobre la intensificación de la acción erosiva del agua en las cavernas en presencia de iones oxidables. IV Internac. Espel., Ljubljana 1955, Yugoslavia, Actas del Congreso.
- ERHART: Sur la genese de certaines sedimentaires de fer. C.R. Acad. Sc. Paris, Oct. 1966 V 263 ser D n16, p. 1048-1051.
- MINGARRO: Rocas y yacimientos exógenos de hierro. Bol Geol y Min, T LXXXI-IV.
- RANKAMA SAHAMA: Geoquímica, 1 vol. 862 p. Aguilar 1954.
- ROUTHIER: Les gisements de fer de la Nouvelle Galedonie. symposium sur les gisements de fer du Monde et genese des gisements de fer Congres. Geol. Inter. XIX, Alger 1952.
- TORRES T.: Estudio de la Cueva del Requerillo Actas I Congreso Nacional de Espeleología, Barcelona 1970.